



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 32 652 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:  
**H 01 M 8/22**  
H 01 M 8/06  
H 01 M 8/04

②1 Aktenzeichen: P 40 32 652.7  
②2 Anmeldetag: 15. 10. 90  
④3 Offenlegungstag: 16. 4. 92

DE 40 32 652 A 1

⑦1 Anmelder:  
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦2 Erfinder:  
Hildebrandt, Ullrich, Dr.-Ing., 8023 Pullach, DE;  
Ferstl, Johann, Dr.-Ing.; Schramm, Walter, 8000  
München, DE

⑤4 Verfahren zum Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen

⑤7 Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit ionenleitendem Elektrolyten erzeugen unter Umsatz von zugeführtem Wasserstoff und Sauerstoff elektrische Energie. Da dieser Umsatz nur unvollständig abläuft, wird am Kathodenaustritt ein Abgas abgezogen, welches einen hohen Sauerstoffanteil besitzt. Das Abgas findet Verwendung als Sauerstoffträger zur Erzeugung von Wasserstoff aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatz. Bei der Dampfreformierung zur Wasserstoffherzeugung wird dazu das Kathodenabgas als Unterfeuerungs-luft eingesetzt. Eine vorherige arbeitsleistende Entspannung ermöglicht, die Dampfreformierung drucklos zu beheizen.

DE 40 32 652 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für den Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit ionenleitendem Elektrolyten, wobei anodenseitig aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatz erzeugter Wasserstoff zugeführt, und dieser mit sauerstoffhaltigen Ionen unter Erzeugung elektrischer Energie umgesetzt wird, und wobei Anodenabgas und Kathodenabgas abgezogen werden.

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wie den Typen Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) und Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) werden Wasserstoff und Sauerstoff unter Erzeugung von elektrischer Energie zu Wasser umgesetzt. Dazu wird anodenseitig Wasserstoff und kathodenseitig Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Kohlendioxid zugeführt. Da die zugeführten Gasmengen jedoch nicht vollständig umgesetzt werden, bilden sich Abgase auf Seiten der Anode wie der Kathode. Ein Verfahren zum Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen ist aus der deutschen Anmeldung P 40 05 468.3 bekannt. Sein Anwendungsbereich erstreckt sich vorzugsweise auf den Brennstoffzellentyp Solid Oxide Fuel Cell. Der der Anode zuzuführende Wasserstoff entstammt bei diesem bekannten Verfahren beispielsweise der Dampfreformierung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes, in der Regel entschwefeltem Erdgas. Das die Dampfreformierung verlassende, Wasserstoff enthaltende Gas kann weiterer Konditionierung durch CO-Konvertierung, Wasser- und CO<sub>2</sub>-Entfernung unterzogen werden, bevor es der Brennstoffzelle anodenseitig zugeführt wird. In den Brennstoffzellen wird der Wasserstoff mit Sauerstoffionen, welche von der Kathoden-Seite der Brennstoffzelle stammen, unter Erzeugung elektrischer Energie und Wärme umgesetzt. Durch den unvollständigen Wasserstoffumsatz enthält das Anodenabgas noch Restwasserstoff und wird beim bekannten Verfahren wenigstens teilweise in einen oder mehrere Abschnitte des Wasserstoff erzeugenden Teils des Verfahrens zurückgeleitet. An der Kathode fällt ebenfalls ein Abgas an, welches noch viel Sauerstoff enthält. Das Kathodenabgas wird zur Nutzung seiner Energie arbeitsleistend entspannt, wobei es zuvor ergänzend mit einem Teil des Anodenabgases verbrannt werden kann.

Bei dem der Kathode zugeführten Gas handelt es sich in der Regel um Luft oder um Sauerstoff angereicherte Luft. Im Falle der Verwendung von MCFC Hochtemperatur-Brennstoffzellen kommt CO<sub>2</sub> hinzu. Das Kathodenabgas hat zwar einen verminderten Sauerstoffgehalt, jedoch ist er noch so groß, daß die Verbrennung mit einem Teil des Anodenabgases eine unzureichende Nutzung dieses Sauerstoffs darstellt.

Der Erfindung lag damit die Aufgabe zugrunde, den Sauerstoff des beim Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen entstehenden Kathodenabgases besser zu nutzen.

Die Erfindung löst diese Aufgabe, indem das Kathodenabgas wenigstens teilweise bei der Erzeugung von Wasserstoff aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatz als Sauerstoffträger eingesetzt wird.

Gegenüber dem bekannten Verfahren bietet das erfindungsgemäße Vorgehen den Vorteil, daß der Sauerstoff des Kathodenabgases dem Wasserstoff erzeugenden Prozeß zugute kommt und daß dem Prozeß insgesamt weniger Luft zugeführt werden muß, was Wärmeverluste und Investitionskosten senkt.

Der Einsatz des Kathodenabgases in der Wasserstoff-erzeugung kann gemäß der Erfindung dadurch erfolgen,

daß das Kathodenabgas wenigstens teilweise als Unterfeuerungsluft bei der Dampfreformierung eingesetzt wird.

Vorteil dieses Vorgehens ist es, daß sich die Summen der auf hohe Temperatur zu bringenden Luftmengen stark vermindert, denn sie richtet sich beim erfindungsgemäßen Verfahren im wesentlichen nach dem Sauerstoffumsatz in Brennstoffzelle und Reformierheizung zusammen. Dagegen benötigt man bei dem Verfahren nach dem Stand der Technik zwei getrennte Luftversorgungen für Reformier und Brennstoffzelle, wobei die letztere einen hohen Luftüberschuß erfordert, der entsprechend höhere Wärmeverluste und größere Heizflächen bedeutet.

Mit der vorgenannten erfindungsgemäßen Verwendung des Kathodenabgases lassen sich somit energetische Vorteile und Einsparungen an Investitionskosten gegenüber den bekannten Verfahren des Standes der Technik erzielen.

In weiterer erfindungsgemäßer Ausgestaltung des Verfahrens, wird das Kathodenabgas arbeitsleistend entspannt.

In Kombination mit der Dampfreformierung bietet die arbeitsleistende Entspannung des Kathodenabgases neben dem Energiegewinn den Vorteil, daß die Beheizung der Dampfreformierung drucklos erfolgen kann. Dies ist günstig, da ein drucklos beheizter Reformier in seiner Dimensionierung keiner Einschränkung unterliegt, während ein druckbeheizter Reformier über eine gewisse Größe hinaus nicht gebaut werden kann.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß das Kathodenabgas nach der arbeitsleistenden Entspannung wegen noch vorhandener erhöhter Temperatur direkt als vorgewärmte Unterfeuerungsluft verwendet werden kann. Die sonst übliche Luftvorwärmung entfällt, was Investitionskosten einspart.

Das erfindungsgemäße Verfahren sei im folgenden anhand der Figur beispielhaft beschrieben. Über Leitung 1 wird ein Erdgaseinsatzstrom herangeführt, von dem ein Teil mittels Leitung 2 abgezweigt und zur Unterfeuerung der Dampfreformierung R herangezogen wird. Der restliche Strom wird, vermischt mit einem Wasserstoffrückführstrom 3, einer Entschwefelung S zugeführt. Der entschwefelte Erdgaseinsatzstrom 4 wird mit einem Teil des rückgeführten rohen, heißen Anodenabgases 5 vermischt der Dampfreformierung R zugeleitet, während ein weiterer Teilstrom 6 des Anodenabgases nach einer Wasserabscheidung für die Unterfeuerung der Dampfreformierung dem Erdgasteilstrom 2 zugemengt wird. Vor der Vermischung wird das Anodenabgas 6 für die Unterfeuerung entspannt, was über eine Drosselentspannung oder hier nicht dargestellt, durch arbeitsleistende Entspannung geschehen kann. Die vermengten Verbrennungsströme 2 und 6 werden zusammen mit Luft 2' zum Rauchgas 15 für die Reformierheizung verbrannt.

Mit dem im Rückführstrom 5' enthaltenen Wasserdampf wird der Erdgaseinsatzstrom in der Dampfreformierung zu einem wasserstoffhaltigen Gas 7 umgesetzt, dessen CO-Anteil in einer zweistufigen CO-Konvertierung HT/NT abgebaut und dadurch der Wasserstoffanteil erhöht wird. Optional kann, wie über die gestrichelten Leitungen 9, 9', 9'', 9''' dargestellt, rohes Anodenabgas zugemischt werden. Nach Abscheidung und Abzug 10 des Wassers im Abscheider D, wird das verbleibende Wasserstoffgas einer physikalischen Grobwäsche W zur Entfernung von Kohlendioxid unterzogen, welches über Leitung 11 abgeführt wird.

Der nunmehr von Wasser und Kohlendioxid weitgehend befreite Wasserstoff 12 wird über Verdichter V1 auf den Arbeitsdruck der Brennstoffzelle BZ verdichtet. Von dem verdichteten Wasserstoff kann ein Teil 3' abgezogen und in den Erdgaseinsatzstrom 1 für die Schwefelhydrierung zurückgeleitet werden. Dieser Teilstrom 3' kann je nach CO-Gehalt zuvor einer Methanisierung M unterzogen werden. Der als Hauptstrom 12' verbleibende Wasserstoff wird der Anodenseite A einer Brennstoffzelle zugeführt, wo unter exothermer Umsetzung mit Sauerstoffionen elektrische Energie  $E_e$  erzeugt wird. Am Anodenaustritt fällt durch die Umsetzungswärme heißes rohes Anodenabgas 5 an, das unaufbereitet rückgeführt wird. Auf diese Weise werden seine fühlbare Wärme und der Wasserdampfgehalt für die endotherme Dampfreformierung genutzt, während der zur Unterfeuerung herangezogene Teilstrom der Ausschleusung von Inertgasen dient.

Die Kathodenseite K der Brennstoffzelle wird mit Luft oder sauerstoffangereicherter Luft aus Leitung 13, die mittels Verdichter V2 auf den Arbeitsdruck der Brennstoffzelle komprimiert wird, versorgt. Die komprimierte Luft 13' wird, nach Vermischung mit einem komprimierten Teilstrom 14' des Kathodenabgases, der Kathodenseite der Brennstoffzelle zugeführt. Am Kathodenaustritt wird heißes Kathodenabgas 14 abgezogen, von dem ein Teilstrom 15 zur Erzeugung von mechanischer Energie in Turbine X entspannt wird. Das Austrittsgas der Turbine X wird ganz oder teilweise dem Reformier zugeleitet, wo es als Unterfeuerungsluft zur Verbrennung der Heizgase aus den Leitungen 2 und 6 dient.

#### Patentansprüche

1. Verfahren für den Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit ionenleitendem Elektrolyten, wobei anodenseitig aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatz erzeugter Wasserstoff zugeführt und dieser mit sauerstoffhaltigen Ionen unter Erzeugung elektrischer Energie umgesetzt wird, und wobei Kathodenabgas und Anodenabgas abgezogen werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenabgas wenigstens teilweise bei der Erzeugung von Wasserstoff aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatz als Sauerstoffträger eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung von Wasserstoff durch Dampfreformierung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes erfolgt und das Kathodenabgas wenigstens teilweise als Unterfeuerungsluft bei der Beheizung der Dampfreformierung eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenabgas arbeitsleistend entspannt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizung der Dampfreformierung drucklos erfolgt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

